رفتار خوردگی پوشش‌های نانوبلورین نیکل اعمالی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 به‌روش آب‌کاری الکتریکی*

آرمان زارع بیدکی[۱] محمد رضا ابوطالبی[۲] حسن محمودی کهنی[۳]

چکیده

در این تحقیق، پوشش نیکل به‌روش آب‌کاری الکتریکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 اعمال شد و مقاومت به‌خوردگی آن با آلیاژ منیزیم AZ91 و نیکل خالص با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم مقایسه شد. ساختار پوشش با آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) ومُرفولوژی و ترکیب شیمیایی آن با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. بررسی‌ها نشان دادند که پوشش دارای ساختار نانوبلورین با میانگین اندازه دانه‌ی ۹۵ نانومتر می باشد. نتایج آزمون خوردگی نشان دادند که چگالی جریان خوردگی از $2/5\times10^{-4}$ A/cm^2 برای نمونه‌ی بدون پوشش تا $1/5\times10^{-5}$ A/cm^2 کاهش می‌یابد و پتانسیل خوردگی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی آلیاژ منیزیم AZ91، آب‌کاری الکتریکی نیکل، خوردگی، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی ، پلاریزاسیون.

Corrosion Behavior of Electrodeposited Nickel Coatings on AZ91 Mg Alloy

A. Zarebidaki M. R. Aboutalebi H. Mahmoudi kohani

Abstract

In this study, nickel was electrodeposited onto the surface of AZ91 Mg alloy and its corrosion resistance was compared with those of AZ91 Mg alloy and pure nickel using polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments in a 3.5 wt.% NaCl solution. The structure of coating was investigated by means of X-ray diffraction, and the specimen's morphology and the coating's chemical composition were analyzed using scanning electron microscope (SEM). The results showed that the coating has a nano-crystalline structure with the average grain size of 95 nm. The results of corrosion tests showed a decrease in the corrosion current density from 2.5×10^{-4} $A.cm^{-2}$ for the uncoated sample to 1.5×10^{-5} $A.cm^{-2}$ for the coated specimen, as well as an increase in the corrosion potential.

Key Word AZ91 Mg alloy, Nickel Electrode position, Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Polarization.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۸/۲۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، گروه مهندسی متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد.

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد.

مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن دارای خواص فیزیکی و مکانیکی عالی از قبیل چگالی کم ($۱/۷\ gr/cm^3$)، نسبت بالای استحکام به وزن، رسانایی حرارتی بالا، پایداری ابعادی بالا و قابلیّت ماشین‌کاری خوب هستند و این آن‌ها را به یک انتخاب عالی برای صنایع خودروسازی و هوافضا تبدیل کرده است. کاربرد منیزیم در این صنایع، موجب کاهش وزن چشم‌گیر سازه‌ها می‌شود، بدون آن‌که بر افت خواص فیزیکی آن‌ها تأثیر بدی داشته باشد. متأسفانه، مقاومت به خوردگی و سایش پائین منیزیم و آلیاژهای آن استفاده‌ی گسترده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردها محدود کرده است. از بین بردن ناخالصی فلزات سنگین مانند آهن، نیکل و مس، موجب بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن می‌شود. مؤثرترین راه برای بالا بردن مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن، پوشاندن سطح آن‌ها به‌وسیله‌ی یک پوشش جداکننده است که فلز پایه را از محیط خورنده جدا می‌کند. منیزیم و آلیاژهای آن، مستعد به خوردگی گالوانیک هستند. در این شرایط، یک حفاظت مناسب در برابر خوردگی توسط پوشش‌های فلزی یکنواخت، بدون تخلخل و با چسبندگی مناسب، قابل دسترس خواهد بود. تشکیل یک لایه از اکسید یا هیدروکسید بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن که در تماس با هوا یا آب هستند، تأثیر بسیار مخربی بر چسبندگی و یکنواختی پوشش‌های اعمالی دارد. تلاش‌های زیادی برای اعمال پوشش نیکل بر روی منیزیم و آلیاژهای به‌روش‌های مختلف نظیر فرایندهای الکترولس و آب‌کاری الکتریکی، انجام شده است. حضور یک لایه‌ی ضخیم و سُست از MgO یا $Mg(OH)_2$ بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن، مانع از آب‌کاری الکتریکی برای ایجاد پوشش چسبنده و یکنواخت از نیکل می‌شود [1-7]. استفاده از یک عملیّات اولیّه‌ی مناسب، گامی مهم در پوشش‌دهی منیزیم و آلیاژهای آن است. ایجاد یک زیر لایه‌ی مناسب نقش مهمی می‌تواند در چسبندگی، رفتار خوردگی و سایر خصوصیات پوشش ایجاد شده بر روی سطح داشته باشد. حضور تخلخل در پوشش زیرین، سبب ایجاد حفره‌هایی در پوشش اعمالی بر سطح می‌شود. دو عملیّات اوّلیه‌ی اصلی برای پوشش‌دهی منیزیم، عبارتند از غوطه‌وری در محلولی حاوی یون روی (زینکاته کردن) و آب‌کاری الکترولس نیکل [10-13].

ژو و همکاران [14]، رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم AZ91 در محلول‌های مختلف مورد استفاده در عملیّات اوّلیه (شامل محلول‌های اسیدشویی، فعّال‌سازی و غوطه‌وری در روی) را بررسی کرده‌اند. تحقیق آن‌ها نشان داده است که ترکیب محلول‌های مورد استفاده در عملیّات اوّلیه (آماده‌سازی) تأثیر قابل‌توجهی بر چسبندگی لایه‌های پوشش داده شده دارد. آن‌ها نشان داده‌اند که عملیّات فعّال‌سازی با $K_4P_2O_7$ یا عملیّات اسیدشوئی- فعّال‌سازی با $KMnO_4$، می‌تواند سبب ایجاد یک لایه‌ی میانی مناسب برای آب‌کاری الکتریکی نیکل یا مس شود. هوآنگ و همکاران [15]، یک فرایند آب‌کاری الکتریکی مس سازگار با محیط زیست را برای آلیاژ منیزیم AZ31 پیشنهاد کرده‌اند. تحقیق آن‌ها نشان داده است که انجام یک پیش عملیّات با استفاده از حکّاکی گالوانواستاتیکی و آب‌کاری الکتریکی بعدی مس، می‌تواند سبب ایجاد یک لایه‌ی میانی مناسب برای انجام آب‌کاری الکتریکی نیکل برای رسیدن به پوشش محافظ نیکل/مس در حمّام اسیدی شود. تنها پژوهش مربوط به اعمال مستقیم پوشش نیکل (بدون استفاده از لایه‌ی میانی) از طریق آب‌کاری الکتریکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B، توسط لی و همکاران گزارش شده است [16]. آن‌ها پوشش نیکل را به‌صورت مستقیم در یک الکترولیت محتوی پیروفسفات پتاسیم، سولفات نیکل، فلوراید پتاسیم و هیدروکسید آمونیم، به‌روش آب‌کاری الکتریکی بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31B ایجاد کرده‌اند. تأثیر انجام عملیّات اوّلیه‌ی زینکاته بر استحکام چسبندگی پوشش مس ایجاد شده با آب‌کاری الکتریکی بر روی آلیاژ AZ91D، توسط تانگ و همکاران بررسی شده است [17]. آن‌ها نشان داده‌اند که تلاطم ایجاد شده در نتیجه‌ی استفاده از امواج ماورای‌صوت در فرایند زینکاته کردن می‌تواند سبب

بهبود پوشش روی و رسوب کردن بیش‌تر آن بـر روی β غنی از آلومینیوم در سطح آلیـاژ و در نهایـت، بهبـود استحکام چسبندگی شود. افزودن اسید بوریک به حمّام پوشش‌دهی مس نیز در ایجاد یک لایه‌ی مسی صاف و یکنواخت مؤثر است. همان‌طـور کـه قـبلاً گفتـه شـد، مطالعه‌ی بیش‌تر بر روی مقاومـت بـه خـوردگی آلیـاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده توسـط نیکـل بـه‌روش آب‌کاری الکتریکـی، ارزش کـاربردی بـالایی دارد. بـه همین دلیل، در تحقیق حاضـر، بـه ایجـاد یـک لایــه‌ی محافظ از جنس نیکل بـر روی آلیـاژ منیـزیم AZ91 و بررسی مقاومت به خوردگی آن با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی پرداختـه شده است.

مواد و روش‌های آزمایش

در این تحقیـق، از آلیـاژ ریختگـی منیـزیم AZ91 شامل ۹ درصد وزنی آلومینیم و ۱ درصـد وزنـی روی به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. قبل از اعمال پوشش نیکل با آب‌کاری الکتریکی، قسمتی از نمونه‌هـا بـه‌مسـاحت ۱۰۰ mm^2 با استفاده از کاغذ ساینده تـا شـماره‌ی ۶۰۰ سـنباده زده شـدند و پـس از آن، بـا آب مقطـر شسـته شدند. در انتها، نمونه‌ها با استفاده از اَستون چربی‌زدایی شدند. ترکیب حمّام و شرایط کاری استفاده شده بـرای آب‌کاری الکتریکی نیکل، در جدول ۱ ارائـه شـده‌انـد. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده برای تهیّه‌ی محلول‌ها، از شرکت مِرک آلمان خریداری شده بودنـد. نمونـه‌هـا نخست درون حمّام اسیدشویی غوطه‌ور شـدند، سـپس به حمّام فعّال‌سازی و بعد از آن، به حمّام زینکاته کردن و در نهایت، به حمّام آب‌کاری الکتریکـی مـس منتقـل شــدند. در آخــرین مرحلــه از عملیّــات، آب‌کــاری الکتریکی نیکل انجام شد. نمونه‌ها پس از هر مرحله بـا آب مقطر شسـته شـدند و بلافاصـله در حمّـام بعـدی غوطه‌ور شدند (جدول (۱)).

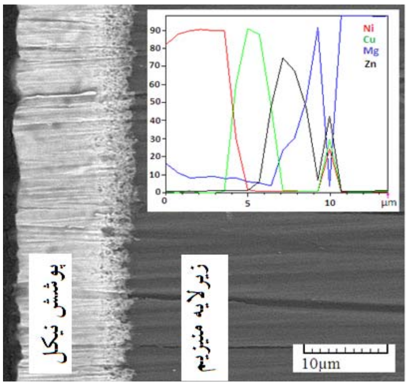
جدول ۱ ترکیب حمّام‌ها و جزئیات عملیّات اوّلیه و آب‌کاری الکتریکی نیکل بر روی آلیاژ منیزیم AZ91

فرایند	ترکیب حمّام	غلظت ($mol\ L^{-1}$)	شرایط
اسیدشویی [۱۷]	HF + HCl	۰/۲۵wt.% از هر کدام	دمای اتاق، ۲۰ ثانیه
فعّال‌سازی [۱۷]	$K_4P_2O_7$ Na_2CO_3 KF $CuSO_4.5H_2O$	۰/۲۶ ۰/۱۴۲ ۰/۰۷۷ ۰/۳۲×۱۰^{-۳}	pH۱۰/۵= .دمای اتاق ۱۸۰ s
زینکاته	$ZnSO_4.7H_2O$ $K_4P_2O_7$ Na_2CO_3 KF	۰/۱۶ ۰/۴۲ ۰/۰۴۷ ۰/۱۰۳	pH۱۰/۵= . دمای ۷۰°C ۱۰۰۰ ثانیه
آب‌کاری الکتریکی مس	$CuSO_4.5H_2O$ $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ NaOH	۰/۲۸ ۱/۲۳ ۳/۰۰	دمای اتاق, pH ۱۳/۵ سرعت هم‌زدن=rpm ۶۰۰ I_C = -۸mA cm^{-2} آند مس خالص ۱۰۰۰ ثانیه
آب‌کاری الکتریکی نیکل	$NiSO_4.6H_2O$ $NiCl_2.6H_2O$ H_3BO_3	۱/۱۴ ۰/۱۹ ۰/۴۹	دمای اتاق, pH ۴/۲ I_C = -۵۰ mA cm^{-2} آند نیکل خالص ۶۰۰ ثانیه

مُرفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش به‌کمک میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) مدل CAMSCAN MV2300 مجهز به طیف نگار انرژی تفرق اشعهX بررسی شد. سختی پوشش با استفاده از ریزسختی‌سنج ویکرز (مدل AMSLERD-6700) با اعمال بار ۵۰ گرم به‌مدّت ۲۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. ریزسختی اعلام شده برای هر نمونه، میانگین سه مرتبه اندازه‌گیری بوده است. ضخامت پوشش با مشاهده‌ی مقطع عرضی نمونه و با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی تعیین شد. برای تعیین ویژگی‌های ریزساختاری پوشش، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) با الکترود مسی (مدل Philips xpert) استفاده شد. با توجه به مقادیر پهنا در نصف ارتفاع پیک (FWHW) مربوط به پیک‌های نیکل با ساختار بلوری FCC، اندازه‌ی دانه به‌کمک معادله‌ی شِرر تخمین زده شد [18]. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با PH = 7، با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. آزمون‌های خوردگی با استفاده از دستگاه Auto lab/pgstate12 مجهز به تحلیل‌گر پاسخ فرکانس (FRA) انجام شد. از یک مجموعه‌ی سه الکترودی استاندارد شامل نمونه به‌عنوان الکترود کاری (WE)، الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع (RE) و الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود شمارنده (CE) استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک به‌وسیله‌ی روبش پتانسیل با سرعت روبش 1 mV/sec در محدوده‌ی 250 mV- تا 1000+ mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. اندازه‌گیری‌های آزمون امپدانس (EIS) در پتانسیل مدار باز (OCP)، در محدوده‌ی فرکانس 0.01 kHZ تا 100 kHZ و با اعمال سیگنال AC با دامنه‌ی 5mV انجام شد. برنامه‌ی شبیه‌سازی مدار معادل (Z view2) به‌منظور تحلیل داده‌ها، شبیه‌سازی مدار معادل و انطباق اطلاعات تجربی، مورد استفاده قرار گرفت. برای مقایسه‌ی بیش‌تر، افزون بر مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ91 پوشش داده شده توسط نیکل، مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ91 بدون پوشش و نیکل خالص هم اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

در شکل (۱)، تصویر مقطع عرضی به‌همراه نتیجه‌ی روبش خطی از آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده توسط نیکل با آب‌کاری الکتریکی نشان داده شده است. در این شکل، مشاهده می‌شود که عملیّات اوّلیه‌ی زینکاته کردن و آب‌کاری الکتریکی مس سبب ایجاد لایه‌های نازکی از روی و مس بر روی زیرلایه می‌شود. این لایه‌ها می‌توانند سبب افزایش چسبندگی پوشش نیکل به زیرلایه شود [19]. در فرایند اسیدشویی، لایه‌های ضعیف سطحی مثل اکسیدها، هیدروکسیدها و سایر آلودگی‌ها از سطح جدا شده و یک سطح زبر و مناسب برای چسبندگی بهتر پوشش بعدی به زیرلایه به‌وجود می‌آید. فلورید پتاسیم (KF) با تشکیل لایه‌ی فلوراید بر روی سطح، از خوردگی زیرلایه در حمّام آب‌کاری بعدی جلوگیری می‌کند. پس از غوطه‌وری نمونه در محلول زینکاته، لایه‌ای از روی بر روی سطح رسوب می‌کند و این لایه باعث افزایش رسانایی الکتریکی زیرلایه برای اعمال پوشش آب‌کاری بعدی می‌شود [14]. با توجه به ضخامت پوشش، نرخ رسوب‌گذاری در حمّام نیکل، حدود ۳۰ μm/h تخمین زده می‌شود.



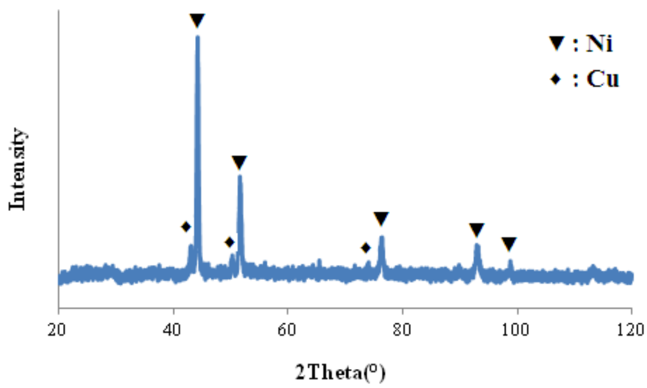
شکل ۱ تصویر SEM از مقطع و تغییرات خطی عناصر در محدوده‌ی فصل مشترک پوشش – زیرلایه در آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با نیکل با آب‌کاری الکتریکی

الگوی پراش پرتوی ایکس از پوشش، در شکل (۲) نشان داده شده است. اندازه‌گیری‌های انجام شده با استفاده از معادله‌ی دبای- شِرر، نشان دادند که

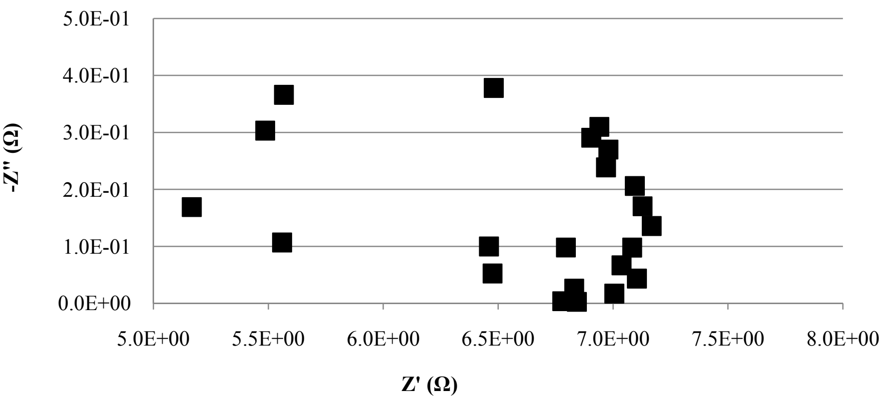
پوشش دارای ساختار نانوبلورین با اندازه دانه‌ی برابر با ۹۵ nm بوده است.

در شروع فرایند آب‌کاری، جوانه‌زنی پوشش بر روی مراکز رشد جداگانه رخ می‌دهد. تعداد این مراکز اوّلیه، اندازه دانه‌ی نهایی پوشش را تعیین می‌کند. تعداد مراکز رشد اوّلیه به عواملی مانند پتانسیل اضافی احیای یون‌های احیاءشونده، غلظت گونه‌های فعّال الکتریکی، فرایندهای جذب و دفع از سطح الکترود و چگالی جریان بستگی دارد [20]. ریزسختی پوشش در حدود ۲۰٤ HV_{50} است، در حالی‌که ریزسختی زیرلایه‌ی آلیاژ AZ91 در حدود ۷۳ HV_{50} می‌باشد. افزایش سختی زیرلایه با به‌کارگیری یک پوشش فلزی، آن را برای کاربردهای سایشی مناسب‌تر می‌کند [21].

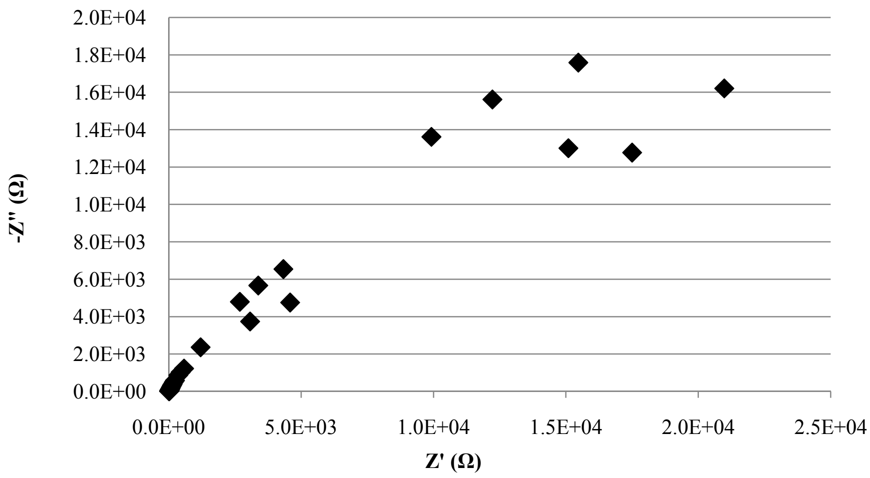
شکل‌های (۳)، (٤) و (۵) به‌ترتیب نمودارهای نای‌کواست برای آلیاژ منیزیم AZ91، نیکل خالص و پوشش نیکل آب‌کاری الکتریکی شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمودارهای سه نمونه شکل مشابه ولی اندازه‌ی متفاوتی دارند. این رفتار می‌تواند به یک فرایند بنیادی یکسان که در همه‌ی نمونه‌ها با مقاومت به خوردگی متفاوت، نسبت داده شود. بیش‌تر بودن شعاع نمودار مربوط به آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با آب‌کاری الکتریکی نیکل (شکل (۵)) در مقایسه با شعاع نمودار مربوط به زیر لایه‌ی AZ91 (شکل (۳))، حفاظت مؤثر پوشش را نشان می‌دهد [22]. یک مدار معادل که برای شبیه‌سازی مشخصات فصل مشترک فلز/ محلول و تحلیل نمودار نای‌کواست نمونه‌ها استفاده شده است، در شکل (٤) نشان داده شده است.



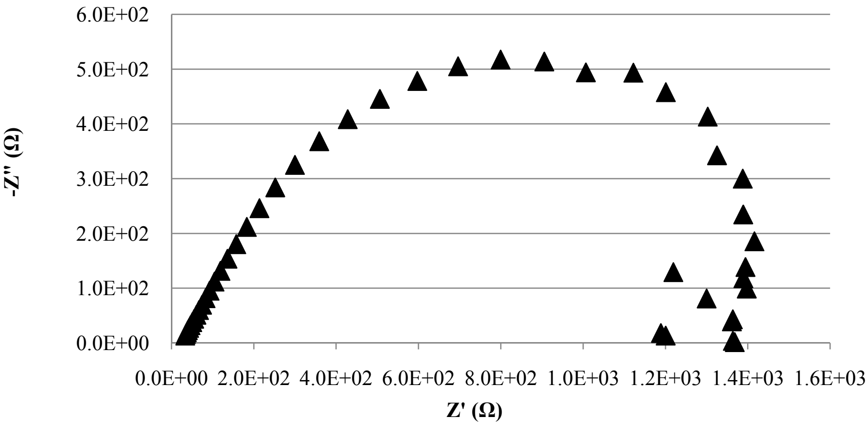
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس(XRD) مربوط به آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با آب‌کاری الکتریکی نیکل



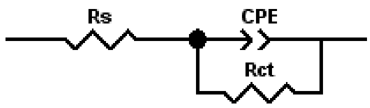
شکل ۳ نمودار نای‌کواست برای آلیاژ منیزیم AZ91 در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ٤ نمودار نای‌کواست برای نیکل خالص در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ۵ نمودار نای‌کواست برای آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با آب‌کاری الکتریکی نیکل در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ٦ مدل مدار الکتریکی معادل برای استفاده در تحلیل نتایج آزمون EIS

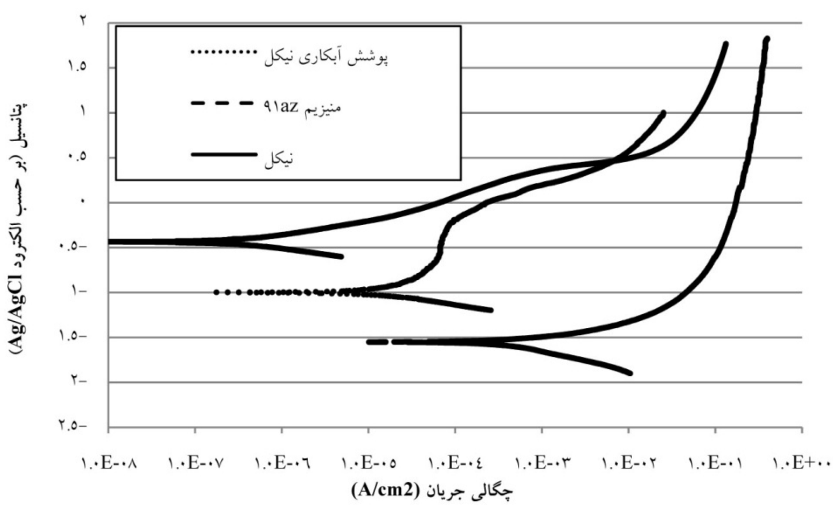
در جدول (۲)، مقاومت محلول (R_s) ، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و المان فاز ثابت (CPE) مربوط به نمونه‌های آزمایش نشان داده شده‌اند. المان فاز ثابت عاملی است که اغلب در مدل‌سازی پاسخ جریان AC به دستگاه‌های ناهمگن استفاده می‌شود. این عامل دارای دو نوع T و P می‌باشد. زمانی که نوع CPE- P) (P برابر با ۱ است، CPE-T با ظرفیّت الکتریکی برابر خواهد بود. به‌طور کلّی مقدار CPE-P کم‌تر از یک است [23]. CPE-P می‌تواند برای ارزیابی ناهمگنی‌های سطحی (زبری، تخلخل و ریزترک) استفاده شود [24]. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲)، بدیهی است که آلیاژ منیزیم AZ91 مقادیر بالاتری از CPE-P را دارد و این می‌تواند ناشی از زبرشدگی سطح ناشی از خوردگی در مرحله‌ی آغازین قرارگیری نمونه در محیط خورنده باشد [25]. به‌دلیل به‌وجود آمدن یک نیم دایره در نمودارهای نای‌کواست، به‌خصوص برای نیکل خالص و آلیاژ AZ91 پوشش داده شده با آب‌کاری الکتریکی، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند خوردگی در این نمونه‌ها شامل یک ثابت زمانی است [26]. مقاومت محلول (R_s) برای همه‌ی

نمونه‌ها یکی است، زیرا الکترولیت برای همه‌ی آن‌ها مشابه و رسانایی الکترولیت یکسان است. مقادیر بالاتر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در نمونه‌ی پوشش داده شده، حفاظت مؤثر پوشش نیکل از آلیاژ منیزیم AZ91 را نشان می‌دهد.

نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. احیای منیزیم در محلول‌های آبی منجر به تشکیل لایه‌ی هیدروکسید منیزیم ($Mg(OH)_2$) می‌شود. یون‌های کلر با جذب شدن در لایه‌ی هیدروکسید، این لایه را به ترکیب کلریدی محلول $Mg(OH)_2$ تبدیل می‌کنند و به‌این ترتیب، فشردگی لایه‌ی محصولات خوردگی را کاهش می‌دهند [27]. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون، پتانسیل خوردگی و نرخ خوردگی برای آلیاژ AZ91 از V ۱/۵۵– (برحسب الکترود Ag/AgCl) و ۲/۵ × $۱۰^{-۴}$ A/cm^2 به V ۰/۹۸– (برحسب الکترود Ag/AgCl) و ۱/۵ × $۱۰^{-۵}$ A/cm^2 پس از آب‌کاری الکتریکی تغییر کرده‌اند. بنابراین، نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون نتایج به‌دست آمده از مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) را تأیید می‌کنند، به‌طوریکه می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که اعمال پوشش نیکل به‌روش آب‌کاری الکتریکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91، به‌دلیل نجیب‌تر بودن نیکل در مقایسه با آلیاژ منیزیم، به‌میزان قابل‌توجهی منجر به بهبود مقاومت به‌خوردگی آلیاژ می‌شود. جایگاه نیکل در میانه‌های جدول سری الکتروشیمیایی است و بنابراین، نجیب‌تر از منیزیم است. نیکل در بسیاری از محلول‌های آبی، به‌علّت تشکیل یک لایه با ضخامت نانومتری از اکسید یا هیدروکسید، قابلیّت روئینگی را دارد [28].

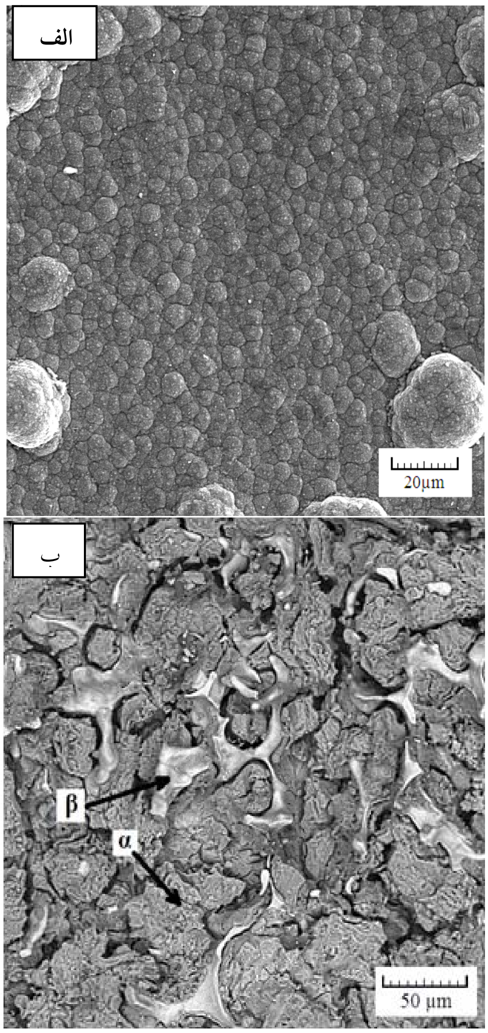
جدول ۲ عوامل الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها در آزمون EIS

نمونه	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	CPE-T ($F.cm^{-2}$)	CPE-P
آلیاژ AZ91	۷۷/۴۲۸۳	۷۵/۷۰۱	$۱۰^{-۲}$×۶/۶۶۵	۰/۸۸۱۳
نیکل خالص	۷۰/۶۴۱۳	۳۹۶۰۶/۷	$۱۰^{-۷}$×۹/۸۷۰	۰/۸۷۴۴
نمونه با پوشش آب‌کاری الکتریکی	۷۴/۷۷۲	۲۲۰۰۳/۱	$۱۰^{-۶}$×۲/۹۰۸	۰/۸۶۰۹



شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای آلیاژ منیزیم AZ91، نیکل خالص و آلیاژ AZ91 پوشش داده شده با آب‌کاری نیکل در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

تصـویرهای میکروسـکُپ الکترونـی روبشـی از سطح آلیاژ منیزیم AZ91 و آلیـاژ منیـزیم پوشـش داده شـده بـا آب‌کـاری الکتریکـی نیکـل پـس از آزمـون خوردگی، در شکل (۸) نشان داده شـده‌انـد. در مـورد آلیاژ منیزیم پوشش داده شده به‌روش آب‌کـاری نیکـل، یک خوردگی یکنواخت اتفاق افتاده است، ولی در آلیاژ منیـزیم AZ91 (شـکل (۸ – الـف))، فازهـای α و β به‌سبب ترکیب شیمیایی خاصی که دارند، با نـرخ‌هـای متفاوتی خورده شده‌اند. ترکیب شیمیایی فازهای α و β پس از آزمـون خـوردگی، در جـدول (۳) آورده شـده است. فاز β در مقایسه با فاز α به‌سبب داشـتن درصـد بیش‌تری آلومینیم، مقاومت به‌خوردگی بالاتری دارد. در حقیقت، علّت اصلی تفاوت در نرخ خوردگی فازهـای α و β، به پتانسیل‌هـای الکتـرود متفـاوت ایـن دو فـاز مربوط می‌باشد. پتانسیل الکترود برای فـاز α برابـر بـا ‎-۱/۷۷ V‎ (برحسب الکترود SCE) و برای فاز β برابـر با ‎-۱/۰۰ V‎ (برحسب الکترود SCE) می‌باشد. بنابراین، بـر روی سـطح آلیـاژ منیـزیم AZ91 بـه‌علّـت توزیـع پتانسیل‌هـا، تعـداد بسـیار زیـادی پیـل‌هـای میکرونـی خوردگی شکل خواهند گرفت. در این شـرایط، فـاز α به‌عنوان آنُد و فاز β به‌عنوان کاتـد عمـل خواهـد کـرد [14,29] .



شکل ۸ تصویرهای SEM از سطح آلیاژ منیزیم AZ91 (الف)، آلیاژ AZ91 پوشش داده شده به‌روش آب‌کاری الکتریکی نیکل پس از آزمون پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

جدول ۳ ترکیب شیمیایی فازهای α و β در آلیاژ AZ91 پس از آزمون پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

(wt%) عنصر / فاز	Al	Mg	Zn	O
α	۹/۶۱	۲۶/۱۲	۰/۳۰	۶۳/۹۷
β	۱۸/۷۱	۳۹/۹٤	۱/۹۰	۳۹/٤۵

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیـق حاضـر نشـان دادنـد کـه بـا انجـام فرایندهای مناسب آماده‌سـازی (عملیّـات اوّلیـه) ماننـد فعّال‌سازی، زینکاته کردن و آب‌کاری مس، می‌توان بـه یک پوشش نیکل فاقد هر گونه تخلخلی دست یافـت. پوشش نیکل اعمال شده در این شرایط می‌تواند به‌طور مؤثری سبب بهبود مقاومت به‌خوردگی و سختی آلیـاژ منیزیم AZ91 شود و ایـن، آلیـاژ را بـرای کاربردهـای صنعتی مناسب‌تر می‌کند. نتایج حاصل از اعمال پوشش نیکل نشان دادند که این لایه از نیکل روی سطح آلیـاژ منیـزیم AZ91، جریـان خـوردگی آلیـاژ را کـاهش و پتانسیل خوردگی آن را افزایش می‌دهد.

تشکر و قدردانی

به‌این وسـیله از معاونـت پژوهشـی دانشـگاه آزاد اسلامی واحد یزد بـه‌خـاطر حمایـت مـالی از تحقیـق حاضر، کمال تشکر و قدردانی به‌عمل می‌آید.

مراجع

1. Iranipour, N., AzariKhosroshahi, R., ParviniAhmadi, N., "A study on the electroless Ni–P deposition on WE43 magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 2281-2286, (2010).
2. Elsentriecy, H.H., Azumi, K.,"Electroless Ni–P Deposition on AZ91 D Magnesium Alloy Prepared by Molybdate Chemical Conversion Coatings", *Journal of Electrochemical Society,*Vol.156, pp. D70-D77, (2009).
3. Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q.,Lian, J.S., "Electroless Ni–Sn–P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance, Surface and Coatings Technology", Vol.202, pp. 2570-2576, (2008).
4. Gu, C., Lian, J., He, J., Jiang, Z., Jiang, Q.,"High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol.200, pp. 5413-5418, (2006).
5. Ambat, R., Zhou, W.,"Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters", *Surface and Coatings Technology*, Vol.179, pp. 124-134, (2004).
6. Huang, C.A., Wang, T.H., Weirich, T., Neubert, V., "A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath", *ElectrochimicaActa*, Vol.53, pp. 7235-7241, (2008).
7. Li, G.Y., Lian, J.S., Niu, L.Y., Jiang, Z.H., Jiang, Q., "Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, pp. 1814-1820, (2006).
8. ASTM Standard Designation B 480-88.
9. Spencer, L.F.,"Metal Finishing",Vol.68, p.32, (1970).
10. Sakata, Y.,"Electroless nickel plating directly on magnesium alloy die castings", *74th AESF Technical Conference*,p.15, (1987).
11. Fairweather, W.A.,"Electroless nickel plating of magnesium", Transactions, Vol.75, pp. 113-117, (1997).
12. Brown, L.,"UK company leads the way in magnesium plating", Finishing, Vol.18, pp. 22-23, (1994).
13. Corley, P.J., "Magnesium magic", Finishing,Vol.19, p.26, (1995).
14. Zhu, Y., Yu, G., Hu, B., Lei, X., Yi, H., Zhang, J.,"Electrochemical behaviors of the magnesium alloy substrates in various pretreatment solutions", *Applied Surface Science*, Vol.256, pp. 2988-2994, (2010).
15. Huang, C.A., Wang, T.H., Weirich, T.,Neubert,V., "Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy (AZ31)", *Corrosion Science*, Vol.50, pp. 1385-1390, (2008).
16. Lee, J., Chung, W., Jung, U., Kim, Y., "Direct nickel electrodeposition on magnesium alloy in pyrophosphate electrolyte", *Surface and Coatings Technology*, Vol.205, pp. 4018-4023, (2011).

17. Tang, J., Azumi, K., "Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent electroplating of a protective copper/nickel deposit on the AZ91D magnesium alloy", *ElectrochimicaActa*, Vol.56, pp. 8776-8782, (2011).
18. Birks, L.S., Friedman, H., "Particle size determination from x-ray line broadening", *Journal of Applied Physics,*Vol.17, pp. 687-692, (1946).
19. Gray, J.E., Luan, B., "Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol.336, pp. 88-113, (2002).
20. Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., DUrzo, L., "A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition", *International Journal of Electrochemical Science,* Vol.3,pp. 356-408, (2008).
21. Liu, Y., Yu, S.-r., Liu, J.-d., Han, Z.-w., Yuan, D.-s., " Microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-SiO2 nano-composite coatings on AZ91HP magnesium alloy substrate", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.21, Supplement 2, pp. s483-s488, (2011).
22. Mu, S., Li, N., Li, D., Xu, L., "Corrosion behavior and composition analysis of chromate passive film on electroless Ni-P coating", *Applied Surface Science*, Vol.256, pp. 4089-4094, (2010).
23. Jung, H., Alfantazi, A., "An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of nanocrystalline Co and Co–P alloy in 0.1 M H2SO4 solution", *ElectrochimicaActa*, Vol. 51, pp. 1806-1814, (2006).
24. Yao, Z., Jiang, Z., Wang, F., "Study on corrosion resistance and roughness of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy by EIS technique", ElectrochimicaActa, Vol. 52, pp. 4539-4546, (2007).
25. Mark, B.T., Orazem, E., "Electrochemical Impedance Spectroscopy", *John Wiley & Sons*, (2008).
26. Balaraju, J.N., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., "Electroless Ni–P composite coatings", *Journal of Applied Electrochemistry*,Vol. 33,pp. 807-816, (2003).
27. Liang, J., Srinivasan, P.B., Blawert, C., Dietzel, W., "Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy", ElectrochimicaActa, Vol.55, pp. 6802-6811, (2010).
28. Shreir, R.A.J. L.L., Burstein, G.T., " CORROSION", Butterworth-Heinemann, Great Britain, (1994).
29. Wang, L., Shinohara, T., Zhang, B.-P.,"Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry,* Vol.14, pp. 1897-1907, (2010).